



Osaamista  
ja oivallusta  
tulevaisuuden  
tekemiseen

Nina Aalto

# Sisäisen menetelmän kehitys elintar- vikekontaktimateriaalin kokonais- migraation mittaamiseen

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja kemiantekniikka

Insinöörityö

19.4.2020

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Nina Aalto Sisäisen menetelmän kehitys elintarvikekontaktimateriaalin kokonaismigraation mittaamiseen 37 sivua 19.4.2020
Tutkinto	insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma	bio- ja kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine	bio- ja elintarviketekniikka
Ohjaajat	Group Innovation Chemist Marja Juvonen yliopettaja Riitta Lehtinen
<p>Teknoksen tavoitteena on kehittää erilaisia pinnoiteratkaisuja paperi- ja kartonkipakkauksille. Uusilla pinnoiteratkaisuilla pyritään vastaamaan elintarvike- ja pakkausalojen muutokseen. Pinnoitteiden ominaisuuksien tulisi parantaa levitysalustan rasisuskykyä, esimerkiksi vettä tai rasvaa vastaan.</p> <p>Elintarvikekontaktiin valmistettavissa tuotteissa on noudatettava laajaa lainsäädäntöä. Kokonaisuudessaan lainsäädäntö on raskas, minkä vuoksi sen valvonta on haasteellista. Työssä perehdyttiin kontaktimateriaalitoimittajia koskevaan lainsäädäntöön toimitusketjuvelvoitteiden näkökulmasta.</p> <p>Tuotekehitysvaiheessa erilaisien raaka-aineiden turvallisuutta ja soveltuvuutta halutaan testata migraatiomittauksin. Näiden mittausten avulla voidaan karsia käytettäväksi vastuullisia ja soveltuvia raaka-aineita. Työn päämääränä on kehittää tuotekehityksen tueksi sisäistä menetelmää, joka olisi yksinkertainen, kustannuksia ja aikaa säästävä. Nykyiset ulkopuolisen laboratorion suorittamat mittaukset ovat monimutkaisia ja aikaa vieviä.</p> <p>Vertailevaan menetelmään käytettävä laitteisto pystyttiin muodostamaan laboratoriossa käytössä olevista välineistä. Valituista kontaktimateriaaleista valmistettiin näytteet kokonaismigraatioon vertailevalla menetelmällä pinnoittamalla inertti pohjamateriaali. Vertaileva menetelmä kehitettiin standardisoitujen menetelmien SFS-EN 1186-1, SFS-EN 1186-3 ja SFS-EN 1186-5 osia soveltamalla.</p> <p>Referenssinäyte mitattiin ulkopuolisella laboratoriolle, joka suorittaa mittaukset SFS-EN 1186-1 ja SFS-EN 1186-5 standardien mukaisesti. Vertailemalla menetelmän tulokset osoittivat samanlaista hajontaa kuin referenssinäyte. Kuitenkin kokonaismigraatiopitoisuudet olivat korkeammat verrattuna referenssiin. Pohjamateriaalin huokoisuus on aiheuttanut muun muassa merkittävän virhelähteen mittauksissa, minkä vuoksi tulokset ovat referenssiä korkeammat. Vertailevan menetelmän verifiointiin tarvitaan laajempaa tilastollista vertailua standardisoituun menetelmään nähden.</p>	
Avainsanat	kokonaismigraatio, pinnoitteet, pakkausmateriaalit

Author Title Number of Pages Date	Nina Aalto Development of a comparative method for overall migration 37 pages 19 April 2020
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Biotechnology and Chemical Engineering
Professional Major	Biotechnology and Food Engineering
Instructors	Group Innovation Chemist Marja Juvonen Principal Lecturer Riitta Lehtinen
<p>Teknos aims to develop different barrier coating solutions for paper and board packages. These new coating solutions aim to respond to the changes in the food and packaging industries. The properties of the barrier coatings should improve the durability of the base material against, for example, water or grease.</p> <p>Products developed for food contact must follow a vast regulation. Overall, the regulation is heavy which causes challenges in the enforcement. The study focused on the legislation from the point of view of the contact material suppliers' responsibilities.</p> <p>In the product development phase, the safety and applicability of different materials is tested with migration measurements. These measurements help to find responsible and suitable materials. The goal of this study was to develop an internal method to support product development. This method should be simple and save time in the process. The current measurements conducted by an external laboratory are expensive and time consuming.</p> <p>The equipment used for the comparative internal method could be formed from the equipment used in the R&amp;D laboratory. Samples were manufactured from the selected food contact materials for the measurement of the overall migration by coating the inert base material. The comparative method was developed by applying sections from the standardized methods SFS-EN 1186-1, SFS-EN 1186-3 and SFS-EN 1186-5.</p> <p>The reference sample was measured in a standardized 3rd party laboratory that conducts measurements according to the standards SFS-EN 1186-1 and SFS-EN 1186-5. The results from the comparative method showed similar variance as those of the reference sample. However, the overall migration levels with the comparative internal method were higher compared to the reference. One possible explanation is that the porosity of the base material has caused for example a significant source of error in the measurement, resulting in results being higher than the reference. Verifying the comparative method requires further statistical comparison.</p>	
Keywords	overall migration, coatings, packaging materials

## Sisällys

### Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Elintarvikepakkaukset	2
2.1	Elintarvikepakkauksien vaadittavat ominaisuudet	2
2.2	Kuitupohjaiset pakkausmateriaalit elintarvikepakkauksissa	3
2.3	Kontaktimateriaalit ja niiden valmistajat	3
3	Migraatio	6
3.1	Migraatioon vaikuttavat tekijät	6
3.2	Migraatiomekanismit	7
3.3	Matemaattinen muunto	10
4	Standardisoidut migraatiomenetelmät	11
4.1	Testausolosuhteet ja -menetelmät	11
4.2	Migraation määrittäminen vesipitoisista elintarvikkeista	13
4.2.1	Upottamismenetelmä	13
4.2.2	Kennomenetelmä	14
5	Kontaktimateriaalien lainsäädäntö ja toimintaa ohjaavat säädökset	16
5.1	Kehysasetus (EU) No 1935/2004	17
5.2	GMP-asetus (EU) No 2023/2006	18
5.3	Elintarvikkeiden kanssa kosketukseen joutuvat muoviset materiaalit ja tarvikkeet	19
5.4	Vaatimustenmukaisuusvakuutus	20
5.5	Kontaktimateriaalien valmistuksen laadunhallintajärjestelmät	21
5.6	Kansainvälinen yhtenäistetty pakkausmateriaalistandardi	23
6	Menetelmän kehitys	23
6.1	Koesuunnitelma	24
6.2	Alustava selvitys välineistä	24

6.3	Näytteiden valmistus kokonaismigraation mittaamiseen	25
6.3.1	Kontaktimateriaalit	26
6.3.2	Näytteiden valmistus	26
6.3.3	Pinnoitukseen sopivat pohjamateriaalit	26
6.3.4	Upotusmenetelmällä valmistetut näytteet	27
6.3.5	Päällystämällä valmistetut näytteet	27
6.4	Vertaileva migraatiomenetelmä	29
7	Tulokset	31
8	Virhelähteet	35
9	Yhteenveto ja päätelmät	36
	Lähteet	38

## Lyhenteet

BRC	Global Standard for packaging materials. Kansainvälinen pakkausmateriaalistandardi.
DoC	Declaration of Compliance. Vaatimustenmukaisuusilmoitus.
EU	Euroopan unioni
GMP	Good Manufacturing Practice. Hyvän tuotantotavan toimintamalli.
IOP	The Packaging Society. Kansainvälinen pakkausyhdistys.
ISO	The International Organization for Standardization. Kansainvälinen standardointiorganisaatio.
KTM	Kauppa- ja teollisuusministeriö
SFS	Suomen Standardoimisliitto

## 1 Johdanto

Teknos on toiminut maali- ja pinnoitusteollisuudessa yli 70 vuoden ajan. Uuden toimintasuunnitelman mukaisesti yritys on laajentumassa murrosvaiheessa olevalle elintarvike- ja pakkausalalle. Uusien innovaatioiden myötä Teknos pyrkii tarjoamaan vaihtoehtoisia pinnoiteratkaisuja vesiohenteisilla dispersioilla, joilla pystytään parantamaan paperi- ja kartonkipintojen kestävyyttä vesi- ja rasvarasituksessa. [1; 2.]

Suojakerrospinnoitteiden ja paperi- sekä kartonkipintojen yhdistelmien avulla tarjotaan asiakkaille uusi muoto vähentää muovin käyttöä. Suojapinnoitteet ovat tyypillisiä pakkausteollisuudessa. Pinnoitusratkaisut täyttävät Euroopan unionin (EU) vaatimukset ja ne voidaan levittää erilaisia päällystystekniikoita hyödyntäen sekä tasomaisille että kolmiulotteisille pinnoille. [2.]

Muovi määritellään EU:n antamissa säädöksissä polymeeriksi, joka toimii lopullisen materiaalin tai esineen rakenneosana. Polymeeriä voidaan muokata tai siihen voidaan lisätä ainesosia lopullista käyttötarkoitusta varten. Polymeerit ovat makromolekulaarisia substraatteja, jotka on saatu polymerointiprosessin tai fermentoinnin lopputuotteena. [3.]

Elintarvikekontaktipinnoitteisiin käytettäviä raaka-aineita ja niiden seoksia tutkitaan erilaisin analyysimenetelmin. Niiden avulla saadaan varmistus raaka-aineiden ja seosten soveltuvuudesta lopputuotteessa. EU-tason asetuksissa ei ole pakollista vaatimusta käyttää ulkopuolisia akreditoituja laboratorioita riskiarvioinnissa. Ulkopuolisilla laboratorioilla tehdyt mittaukset vievät tuotekehitysvaiheessa ylimääräistä aikaa ja ovat iso kustannustekijä. Sen vuoksi on tultu siihen tulokseen, että sisäiselle vertailevalle menetelmälle on suuri tarve. Näin ollen tässä tutkimuksessa kehitettiin standardeihin perustuva ja niitä mukaileva vesipitoisille simulanteille sopiva sisäinen kokonaismigraatiomenetelmä, jonka on tarkoitus toimia tuotekehityksen tukena turvallisia elintarvikekontaktipinnoitteita kehittäessä.

Tämän tutkimuksen tavoitteena oli kehittää analyysimenetelmä kokonaismigraation määrittämiseksi. Kokonaismigraatiota mitataan standardisoiduissa menetelmissä vesi- ja rasvapitoisilla simulanteilla. Kokeellinen osa rajattiin vertailevan menetelmän

kehittämiseen vesipitoisilla simulanteilla käytössä olevien materiaalien vuoksi. Menetelmän tavoitteena on soveltua osaksi tavanomaista tuotekehitysprosessia. Standardeihin perustuvan Teknoksen sisäisen vertailumenetelmän avulla pyritään alentamaan raaka-aineiden riskikartoitukseen käytettävää aikaa ja siihen liittyviä investointeja.

## 2 Elintarvikepakkaukset

Toimivan elintarvikepakkauksen tulisi täyttää neljä perustehtävää: tuotteen suojaaminen, ympäristön suojaaminen tuotteelta, informointi ja käsittelyn helpottaminen. Materiaaleja valittaessa on huomioitava tuotteen elinkaari ja sen aiheuttamat riskitekijät tuotteelle. Pakkaukseen kohdistuvat kylmä- tai kuumakäsittelyt on otettava huomioon eikä niissä saa aiheutua pakkauksen laadun heikkenemistä. [4, s. 4.]

Pakkausmateriaalien on oltava itsessään turvallisia elintarvikkeelle, koska suorassa tai epäsuorassa kontaktissa niistä ei saa siirtyä haitallisia tai muutoksia aiheuttavia aineita elintarvikkeeseen. Viranomaiset ovat tämän vuoksi asettaneet rajoitukset siirtyvien komponenttien enimmäismäärille. Asetettujen rajojen perusteella voidaan huolehtia loppukäyttäjien turvallisuudesta. [5, s. 190.]

### 2.1 Elintarvikepakkauksien vaadittavat ominaisuudet

Elintarvikepakkauksilta ja niissä käytetyiltä materiaaleilta vaaditaan laajasti erilaisia fyysisiä ja kemiallisia ominaisuuksia riippuen loppukäyttötarkoituksesta. Yleisimmät muutosten aiheuttajat ovat hapetusreaktiot, mekaaniset iskut ja kosteuden haihtuminen, mikäli kontaktimateriaali ei ole vaatimusten mukainen. Kuumennukseen tai kuumien tuotteiden säilytykseen tarkoitettuilta pakkauksilta vaaditaan lämmönkestoa. [4, s. 10 - 11.]

Pakkausteollisuudessa ympäristönäkökulman korostus on vakiintunut, minkä vuoksi pakkausmateriaalien tulisi olla kierrätettäviä. Toimiva pakkaus kaikkine osineen vähentää hävikkiä ja pitää tuotteen käyttökelpoisena mahdollisimman pitkään. Yksittäisen pakkauksen ympäristövaikutus on selkeästi pienempi kuin ruokahävikin. Jos tarkastellaan



elintarvikkeen elinkaarta kokonaisuudessaan, ympäristökuormitus on 2 prosenttiyksikköä pakkauksen osalta. [4, s. 16.]

## 2.2 Kuitupohjaiset pakkausmateriaalit elintarvikepakkauksissa

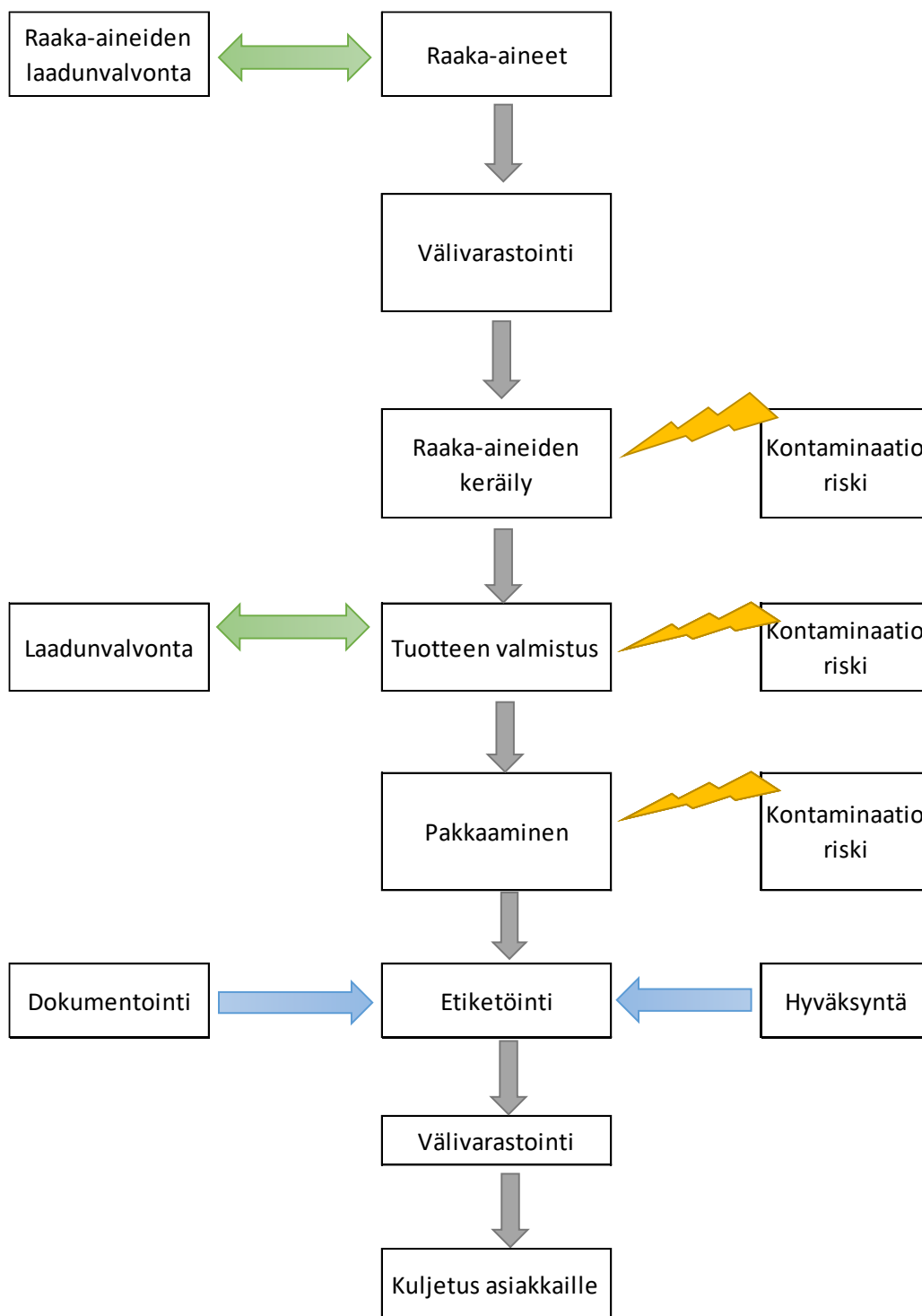
Kuitupohjaisten pakkausmateriaalien yleisin raaka-aine on luonnosta peräisin oleva puukuitu. Puukuitujen lisäksi pakkausmateriaaleja voidaan valmistaa myös muista luonnonkuiduista, esimerkiksi hampusta. Pakkausmateriaalien kuitumassoja voidaan valmistaa kemiallisesti tai mekaanisesti, näiden yhdistelmällä tai kokonaan kierrätysmassasta. Noin 50 % pakkausmateriaaleiksi valmistetuista paperi- ja kartonkituotteista päätyy elintarviketeollisuuteen. [6.]

Elintarvikepakkauksien materiaaleina voidaan käyttää aaltopahvia, kartonkia tai paperia. Kartongilla ja paperilla on heikko kosteuden kesto, suuri hapen läpäisy eivätkä ne estä aromien siirtymistä. Materiaalien ominaisuuksia pyritään parantamaan erilaisilla suojakerrospinnoitteilla, jotka ovat elintarvikekontaktiin soveltuvia ja puuttuvia ominaisuuksia kompensoivia. Jos paperi- tai kartonkimateriaalin pintaan lisätään suojakerroksia, saadaan aikaan monikerrosmateriaali parannetuilla ominaisuuksilla. Parannellut ominaisuudet voivat olla esimerkiksi hyvä rasvan, veden ja vesihöyryn kesto. Lisäksi monikerrosmateriaali estää aromien siirtymisen. [4, s. 14; 6.]

## 2.3 Kontaktimateriaalit ja niiden valmistajat

Elintarvikekontaktimateriaaleiksi luokitellaan kaikki materiaalit sekä tarvikkeet, jotka ovat tarkoituksellisesti tai suurella todennäköisyydellä suorassa kosketuksessa elintarvikkeen kanssa. Siirtyvien ainesosien määrää arvioidaan ennakoitavissa ja yleisissä käyttöolosuhteissa. Kontaktimateriaalialan toimijoilla on ilmoitusvelvollisuus alueella toimivalle Elintarvikeviraston valvontayksikölle. Valvontayksikkö ylläpitää valvontajärjestelmää, josta selviää alueelliset valvontakohteet. Loppu- ja välimateriaalien valmistajista kerätään valvottaviksi tiedoiksi henkilömäärä, tuotantotilojen pinta-ala ja ensisijainen toimintatyyppi. [7; 8; 9.]

Eviran riskiluokitusohjeen 10503/2 perusteella Teknos luokitellaan muuksi toimijaksi pakkaus- ja kontaktimateriaalien pinnoitteiden välimateriaalien valmistajana. Valmistettujen tuotteiden jäljitettävyyden on ensisijaisen tärkeää. Valmistetun tuotteen eränumero-seurannan perusteella on pystyttävä jäljittämään tuotantovaiheessa käytetyt raaka-aineet ja niihin liittyvät asiakirjat, joista käy ilmi raaka-aineiden soveltuvuus elintarvikekontaktimateriaaleiksi. Monikerrosmateriaalien suojapinnoitteet koostuvat sideaine- ja apuaineosasta. Sideaineen ja apuaineen suhteita voidaan säädellä siten, että paperi- ja kartonkimateriaalien pintaan saadaan optimaaliset muovin ominaisuudet sekä minimaaliset haittavaikutukset. Kuvassa 1 on esitetty tyypillinen kontaktimateriaalin valmistusprosessi. [3; 9.]



Kuva 1. Välimateriaalin tuotantoprosessi, jossa otetaan huomioon laatuun vaikuttavat tekijät

### 3 Migraatio

Migraation määrittäminen koostuu kahdesta osasta: kokonaismigraatiosta ja ominaismigraatiosta. Kokonaismigraatio kuvaa pakkausmateriaalista siirtyvien aineiden määrää kokonaismassaa kohden. Yleisimmin migraatiotulokset esitetään mittayksikössä mg/dm<sup>2</sup> tai mg/kg. Kokonaismigraatiolle on annettu säädökset, joissa siirtymä simulanteihin ei saa ylittää rajaa 10 mg/dm<sup>2</sup>. [10; 11.]

Kokonaismigraatiotulosten perusteella ei voida arvioida ominaismigraatioissa määriteltäviä siirtyviä komponentteja. Ominaismigraation määrittäminen on tuoteturvallisuuden kannalta oleellinen, kun kokonaismigraatiotulokset ovat lähellä raja-arvoja tai ylittävät ne. Kromatografisilla menetelmillä saadaan selville ominaismigraatio eli mitkä komponentit tai reaktiotuotteet aiheuttavat migraatioarvojen ylitykset. [11.]

Paperien ja kartonkien ominaisuuksia paranneltaessa pinnoitteilla on riski, että pienimolekyyliset yhdisteet (alle 1000 Da) eivät ole sitoutuneet kemiallisesti polymeerimolekyyliin. Pienimolekyyllisiä komponentteja voi syntyä synteesissä tai hajoamistuotteina. Vaapaaksi jääneiden yhdisteiden siirtymäherkkyys ja toksisuus määräävät soveltuvatko käytetyt pinnoitemateriaalit elintarvikepakkauksiin. [10.]

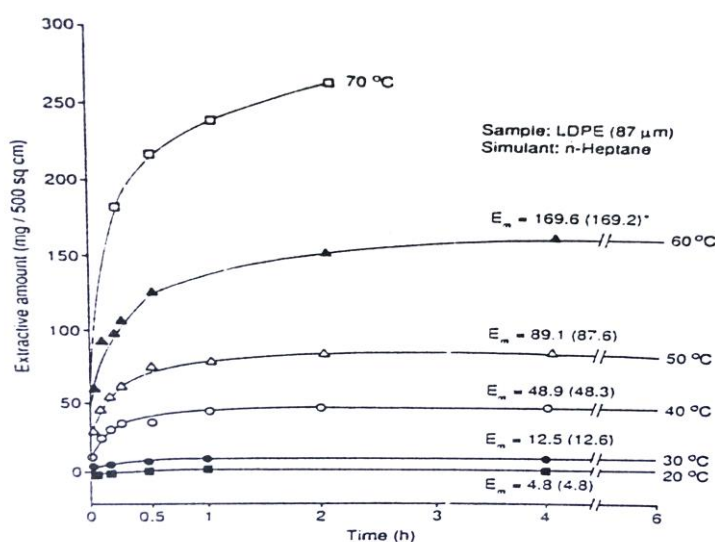
#### 3.1 Migraatioon vaikuttavat tekijät

Migraatioon vaikuttavat todennetut tekijät [10]:

1. kontaktipintojen lämpötilat; migraatio kasvaa korkeammissa lämpötiloissa
2. kontaktiaika; migraatio kasvaa suoraan verrannollisesti ajan suhteen
3. pinta-alan ja tilavuuden suhde
4. elintarvikkeen koostumus
5. kontaktimateriaalin tyyppi ja koostumus

6. kontaktin tyyppi (suora kontakti ja epäsuora kontakti)
7. simulantin fysikaaliskemialliset ominaisuudet
8. vapaiden molekyylien liikkumisherkkyys
9. siirtymisprosessin kinetiikka ja termodynamiikka

Lämpötilalla on keskeisin vaikutus kokonaismigraatiotuloksiin. Lämpötilan nousun vaikutuksesta lisääntyvä kokonaismigraatio on pystytty osoittamaan kuten kuvassa 2 voidaan havaita. Useimmissa tapauksissa kosketusajan pidentyessä voidaan saavuttaa siirtyvien vapaiden molekyylien tasapainotila. Tasapainotilan saavuttaminen voi kestää pidempään korotetuissa lämpötiloissa. [12, s. 81 - 83; 13, s. 279 – 280.]

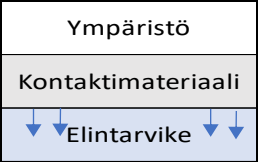
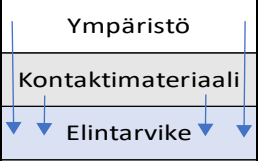
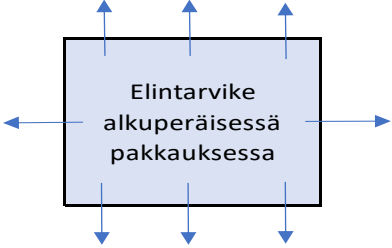
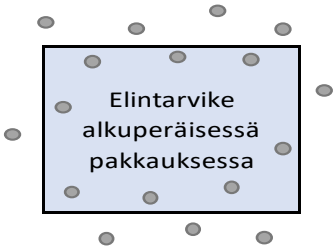


Kuva 2. Matalatiheyksisen polyeteenin avulla on tutkittu kosketusajan vaikutus siirtyviin aineisiin n-heptaanissa [13, s. 279]

### 3.2 Migraatiomekanismit

Pakkausmateriaalien ja elintarvikkeiden välillä olevia monimutkaisia vuorovaikutuksia ei ole yleispätevästi pystytty mallintamaan. Migraatiomekanismit on kuvattu kuvassa 3,

jossa on eritelty suora kontakti rajapinnalla, tunkeutuminen, höyrystyminen ja tislautuminen. Yleisin migraatiomekanismi on diffuusio, jossa vapaat molekyylit siirtyvät rajapintojen läpi konsentraatioerojen seurauksena. Siirtymisliike tapahtuu vapaassa diffuusiosta suuremman konsentraation aineesta pienempään konsentraatioon. Vapaiden molekyylien siirtymiseen vaikuttaa se, millaisissa olosuhteissa materiaaleja säilytetään tai kuinka niihin vaikutetaan. Yleisimmin käytetyt migraatiomekanismien matemaattiset mallit ovat johdettu kaasudiffuusiosta, vaikka nesteiden ja kiinteiden aineiden diffuusio poikkeaa kaasujen käyttäytymisestä. [5, s.190.]

<b>Suora kontakti</b>	Migraatio tapahtuu suorassa rajapinnassa kontaktimateriaalin kanssa	
<b>Tunkeutuminen</b>	Vapaat molekyylit tunkeutuvat elintarvikkeeseen rajapinnan läpi. Molekyylit voivat olla vapaana kontaktimateriaalissa tai tulla ympäristöstä.	
<b>Haihtuminen</b>	Migraatio haihtuvan materiaalin haihtuessa, mikäli se kuumennetaan alkuperäisessä pakkauksessa.	
<b>Tislautuminen</b>	Vapaat molekyylit voivat tislautua elintarvikkeeseen kuumen höyryn vaikutuksesta kuumennuksessa, esimerkiksi steriloinnin aikana.	

Kuva 3. Yleisimmät migraatiomekanismit [16, s. 118; 17, s. 15]

Diffuusiota voidaan mallintaa soveltaen Fickin toista lakia (kaava 1), kun elintarvike ei tunkeudu rajapinnasta läpi pakkausmateriaaliin. [14.]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D * \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

, jossa

C on konsentraatio

T on aika

D on diffuusiokerroin

X on diffuusion suuntakoordinaatti.

Fickin toisen lain mukaisessa diffuusioyhtälössä ei oteta huomioon lämpötilan vaikutusta. Sen vuoksi tilanteissa, joissa pakkaukseen kohdistuu erillinen vaihtuva lämpötilarasitus, on sovellettava Arrheniuksen yhtälöä (kaava 2). [5, s.190.]

$$D = D_0 * \exp\left(-\frac{E_D}{R*T}\right) \quad (2)$$

, jossa

D on diffuusiokerroin

E<sub>D</sub> on diffuusioenergia

R on yleinen kaasuvakio

T on lämpötila.

Erilaisille migraatiosysteemeille on määritetty diffuusiokertoimia, jotta yhtälöjä (kaava 1) ja (kaava 2) voidaan soveltaa kuvaamaan useita erillisiä tilanteita. Arrheniuksen yhtälöä käytettäessä systeemin mallinnukseen on tunnettava vähintään kahden eri lämpötilan diffuusiokertoimet. [15.]

### 3.3 Matemaattinen muunto

Migraatiotestien tulokset voidaan muuntaa tarvittaessa vastaamaan materiaalin todellisia käyttöolosuhteita soveltaen kaavaa 3. [17.]

$$M = \frac{m \cdot a_2 \cdot 1000}{a_1 \cdot q} \quad (3)$$

, jossa

M on migraatio kilogrammaa kohden

m on migraatiotestissä näytteestä vapautuneen aineen massa

a<sub>1</sub> näytteen pinta-ala, joka on ollut simulantin kanssa kosketuksissa

a<sub>2</sub> materiaalin todellinen pinta-ala, joka on tarkoitettu elintarvikkeen kanssa kosketuksiin

q on todellista elintarviketta vastaava massa, joka on tulossa kontaktiin materiaalin kanssa.



## 4 Standardisoidut migraatiomenetelmät

Tässä luvussa käsitellään standardisoituja testausmenetelmiä ja -olosuhteita migraation määrittämiselle. Sisäistä vertailevaa menetelmää kehitetään standardeja soveltaen ja niiden osia yhdistellen.

### 4.1 Testausolosuhteet ja -menetelmät

Testausmenetelmää valittaessa otetaan huomioon, missä muodossa ja lämpötilassa kyseinen muovitarvike halutaan testata. SFS-EN 1186-1 ohjeistaa testausmenetelmän ja -tyypin valinnan. Käytännön vaikeuksien vuoksi, esimerkiksi haihtumattomien uuteaineiden tilanteessa, sallittuja muunnelmia on kehitetty. Taulukkoon 1 on listattu standardin mukaiset simulanttien valinnan perustuen kosketuksiin joutuvaan elintarvikkeeseen. [11.]

Vesipitoiset elintarvikesimulantit [11]:

- simulantti A: tislattu vesi
- simulantti B: 3-prosenttinen etikkahapon vesiliuos
- simulantti C1: 10-prosenttinen etanolin vesiliuos
- simulantti C2: 95-prosenttinen etanolin vesiliuos

Rasvapitoiset simulantit [17]:

- referenssisimulantti D: puhdistettu oliiviöljy.
- simulantti D: triglyseridiseos, iso-oktanoli, auringonkukkaöljy tai maissiöljy.

Simulantti D toimii referenssisimulantin korvaavana vaihtoehtona. Jos käytetään simulanttia D, on sovellettava käyttöön standardisoituja spesifikaatioita muille rasvapitoisille

elintarvikesimulanteille. Poikkeuksena simulantti C2 toimii vaihtoehtoisena simulanttina rasvapitoisille elintarvikkeille, vaikka sitä voidaan käsitellä teknisesti vesipitoisten simulanttien tavoin. [11.]

Taulukko 1. Simulanttien valintataulukko kosketuksiin joutuvien elintarvikkeiden perusteella [11].

Kosketukseen joutuvat elintarvikkeet	Simulantti
Vain vesipitoiset elintarvikkeet	Simulantti A
Vain happamat elintarvikkeet	Simulantti B
Vain alkoholipitoiset elintarvikkeet	Simulantti C
Vain rasvapitoiset elintarvikkeet	Simulantti D
Kaikki vesipitoiset ja happamat elintarvikkeet	Simulantti B
Kaikki alkoholi- ja vesipitoiset elintarvikkeet	Simulantti C
Kaikki alkoholipitoiset ja happamat elintarvikkeet	Simulantti C ja B
Kaikki rasva- ja vesipitoiset elintarvikkeet	Simulantit D ja A
Kaikki rasvapitoiset ja happamat elintarvikkeet	Simulantit D ja B
Kaikki rasva- ja alkoholi- ja vesipitoiset elintarvikkeet	Simulantit D ja C
Kaikki rasvapitoiset sekä alkoholipitoiset ja happamat elintarvikkeet	Simulantit D, C ja B

Muovikontaktimateriaalin loppukäyttökohteen ollessa kosketuksissa kaikentyypisiin elintarvikkeisiin on testattava simulantit B, C ja D ilman vähennystekijöitä. Jos simulanttia D käyttäessä kokonaismigraatoraja ylittyy, tulokset on vahvistettava referenssisimulantilla mahdollisuuksien mukaan. Muovimateriaalin ylittäessä raja-arvon tai tulosten varmentamisen ollessa mahdotonta testattu materiaali ei ole kokonaismigraation rajoitusten mukainen eikä täytä elintarvikekontaktikelpoisuuden vaatimuksia. [11.]

Kun elintarvikkeiden lopullinen säilytysolosuhde on huoneen lämpötila tai sitä alemmat lämpötilat, ankarimmat testiolosuhteet on määrätty tehtävän 40 °C:n lämpötilassa 10 vuorokauden ajan. Jos loppukäyttökohte on esimerkiksi lyhytkestoisesti kuumatäytettävät esineet, migraatiotesti voidaan suorittaa 70 °C:ssa kahden tunnin ajan.

Ensimmäisenä mainittu 40 °C:ssa suoritettava testi korvaa korkeamman lämpötilan testin kaikissa tilanteissa, joissa käyttökohde sisältää kuumatäytön lisäksi säilytystä huoneenlämmössä. Taulukossa 2 on esitetty standardin mukaiset testiajat riippuen todellisesta kontaktista elintarvikkeen kanssa. [11.]

Taulukko 2. SFS-EN 1186-1:n mukaiset testiajat [11]

Todellinen kosketusaika	Testiaika
$t \leq 1/2 \text{ h}$	1/2 h
$1/2 \text{ h} < t \leq 1 \text{ h}$	1 h
$1 \text{ h} < t \leq 2 \text{ h}$	2 h
$2 \text{ h} < t \leq 24 \text{ h}$	24 h
$t > 24 \text{ h}$	10 d

Migraatiotestausta voidaan soveltaa muovimateriaaleille, jotka on tarkoitettu kestäämään mikroaaltouunissa tai sähköuunissa tapahtuvaa elintarvikkeen kuumennusta. Näissä tapauksissa valitaan asianmukaiset aika- ja lämpötilaolosuhteet, ja testattavia näytteitä käsitellään mikroaaltouunissa tai sähköuunissa käyttökohteen mukaan. [11.]

Erilaisissa elintarvikepakkauksissa saattaa olla käytössä korkkeja, tiivisteitä tai kansia. Lähes kaikissa tapauksissa voidaan olettaa, että nämä pakkauksien osat joutuvat vähintään aiheutuvan vesihöyryn kanssa kosketuksiin, minkä vuoksi nekin on testattava samankaltaisissa olosuhteissa muiden pakkausmateriaalien tai pinnoitteiden kanssa. Jos elintarvikepakkauksessa voidaan olettaa muodostuvan vesihöyryä, joka kondensoituu takaisin elintarvikkeeseen, migraatiotestaus tehdään simulantilla A refluksointilämpötiloissa. [11.]

## 4.2 Migraation määrittäminen vesipitoisista elintarvikkeista

### 4.2.1 Upottamismenetelmä

Kokonaismigraatiota voidaan SFS-EN 1186-3 -standardin avulla mitata upottamalla näytteet vesipohjaisiin elintarvikesimulantteihin. Upotusmenetelmässä voidaan määrittää näytteitä erilaisissa testauslämpötiloissa, jotka valitaan tuotteen loppukäyttöä ja

tuotantoprosessia ajatellen. Testauslämpötiloja rajoittaa simulanttien ominaiset refluksointilämpötilat, joita ei saa testin aikana ylittää. [17.]

Muovikappaleet sitovat sähköisyytensä vuoksi herkästi epäpuhtauksia, minkä vuoksi ne on ensin puhdistettava kevyesti nukkaamattomalla kankaalla. Sen jälkeen edustavat näytteet asetetaan lasisiin kuivattuihin kolveihin ja niihin lisätään koesuunnitelman mukaisesti simulantit. Kolveja haudotaan valitussa lämpötilassa olevassa vesihauteessa. Hautomisen jälkeen simulantit haihdutetaan ja haihdutusjäännös analysoidaan gravimetrisesti. [17.]

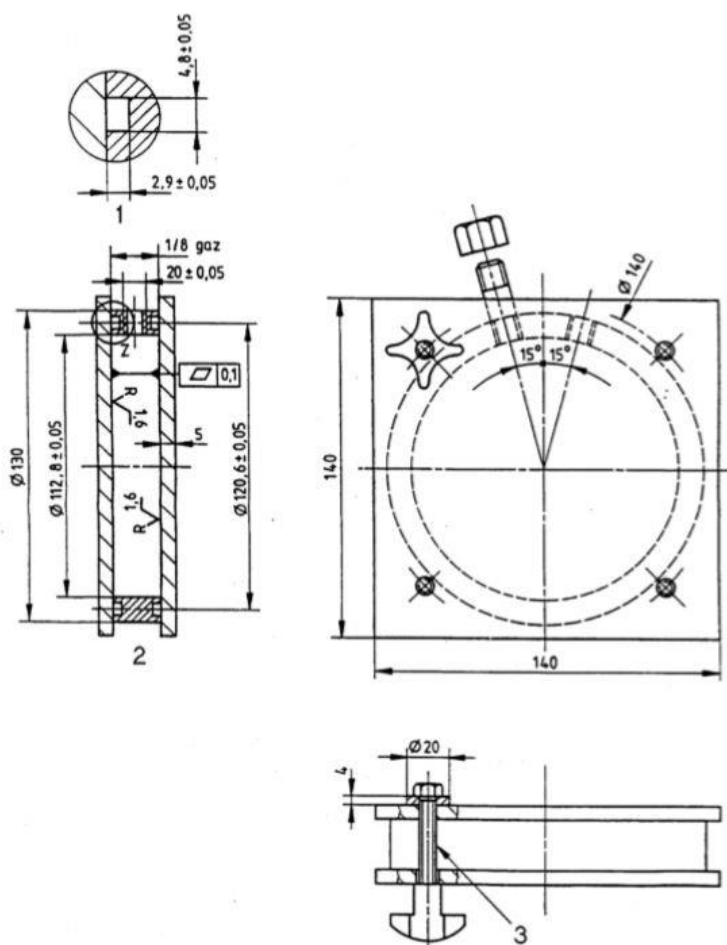
Upotusmenetelmällä suoritettavista kokonaismigraationäytteistä suoritetaan rinnakkaiset mittaukset ja tulokset ilmoitetaan rinnakkaisten mittausten keskiarvona tai vaihtoehtoisesti jokaisen mittauksen tulokset erikseen. Jos testin aikana havaitaan poikkeuksellisia muutoksia yksittäisessä näytteessä, suositellaan testien uusimista luotettavien tuloksien saavuttamiseksi. [17.]

#### 4.2.2 Kennomenetelmä

Kokonaismigraatiota voidaan vaihtoehtoisesti mitata SFS-EN 1186-5 -standardin mukaisesti, jos näytteistä on yksinkertaista saada tasomaisia edustavia näytteitä. Menetelmä perustuu upotusmenetelmän tavoin haihtumattomien yhdisteiden gravimetriseen mittamiseen. Kennomenetelmän yleisin käyttökohde on tasomaiset monikerrosmateriaalit, joiden migraatio-ominaisuudet eroavat toisistaan. [18.]

Kennomenetelmässä altistetaan 2,5 dm<sup>2</sup>:n kokoinen pinta-ala simulanteille kennon renkaan molemmilta puolilta. Testin päättyessä näytteet irrotetaan kennosta ja simulantti haihdutetaan kuivatussa haihdutusupokkaassa. Haihdutusjäännöksen massa ilmoitetaan milligrammoina suhteutettuna testatun kappaleen pinta-alaan. [18.]

SFS-EN 1186-5 -standardin mukainen mittaus voidaan suorittaa vain standardisoituja kennoja käyttämällä. Kennot on mallinnettu standardissa SFS-EN 1186-1 ja kuvassa 4 on esitetty vaatimukset täyttävän kennon kaavakuva. Yleisin kaupallisesti saatavilla oleva kenno on malliltaan tyyppin C -kenno, joka on esitetty kuvassa 5. [18.]



Kuva 4. Kaavakuva migraatiotestaukseen sopivasta tyypin c kennosta [18]

C-tyyppin kenno on valmistettu mahdollisimman inertiksi, jottei näytteisiin aiheudu vääristymää mittalaitteesta. Lisäksi osat on helppo puhdistaa jokaisen mittauksen jälkeen. Simulantit kaadetaan kennoihin erillisestä aukosta ja kerätään testin jälkeen pois samasta aukosta. Se mahdollistaa yksinkertaisen simulantin käsittelyn mittauksen eri vaiheissa.



Kuva 5. Standardin mukainen tyypin C kenno simulantin kanssa [19]

## 5 Kontaktimateriaalien lainsäädäntö ja toimintaa ohjaavat säädökset

EU:n alueella tuotetuille ja sinne toimitettaville elintarvikekontaktimateriaaleille on annettu lainsäädäntöön perustuen yleisluonteiset asetukset, joita on sovellettava kaikkiin elintarvikkeisiin tuleviin kontaktimateriaaleihin. Jokainen jäsenvaltio voi täydentää annettuja yleisasetuksia maakohtaisilla lainsäädännöillä. Taulukossa 3 on esitetty kokonaisuudessaan elintarvikekontaktimateriaaleja säätelevä lainsäädäntö EU:n alueella sekä Suomessa voimassa olevat täydentävät säädökset. [20, s. 3.]

Taulukko 3. Elintarvikekontaktimateriaalien lainsäädäntö EU-alueilla [21]

Elintarvikekontaktimateriaalien lainsäädäntö Suomessa ja muualla EU-alueella		
Kehysasetus (EU) N:o 1935/2004		
GMP Asetus (EU) N:o 2023/2006		
Kansallinen raskasmetallipäätös KTM:n päätös 268/1992		
Muovi (EU) N:o 10/2011	Epoksiyhdisteet (EU) N:o 1895/2005	Regeneroitu selluloosa KTM:n asetus 697/2005
Kierrätysmuovi (EU) N:o 282/2008	Bisfenoli A lakoissa ja epoksinnoitteissa (EU) N:o 213/2018	Keramiikka KTM:n asetus 165/2006
Aktiiviset ja älykkäät materiaalit ja tarvikkeet (EU) N:o 450/2009	Nitrosoamiinit tuteissa ja tuttupullojen kumeissa KTM:n päätös 903/1994	Muut, ei-harmonisoidut elintarvikekontaktimateriaalit ja tarvikkeet
Tuonnin rajoitukset Kiinasta ja Hong Kongista tuleville polyamidista tai melamiinista valmistetuille taloustavaroille (EU) N:o 284/2011		

### 5.1 Kehysasetus (EU) No 1935/2004

Kehysasetuksen yleinen periaate on yhtenäistää kaikkien jäsenvaltioiden lainsäädäntö elintarvikepakkausmateriaalien ja -tarvikkeiden osalta. Direktiivien tulisi olla osana

kansallista lainsäädäntöä, mutta niihin on tehtävä usein kansallisia muutoksia. Lainsäädännön suurin haaste on pysyä kehittyvän teknologian mukana. [22.]

Elintarvikkeeseen suoraan tai välillisesti kosketukseen tulevia materiaaleja ja tarvikkeita koskee kehysasetus, jonka mukaan elintarvikkeeseen ei saa siirtyä terveydelle haitallisia aineita raja-arvoja ylittäen. Lisäksi siinä määritellään materiaalien ja tarvikkeiden velvollisuus olla muuttamatta kyseistä elintarviketta kosketuksen vaikutuksesta. Tämä koskee kaikkia markkinoille tuotavia elintarvikekontaktimateriaaleja pois lukien antiikkitarvikkeet. [22.]

Elintarvikepakkaukseen on merkittävä kuluttajaa ohjaavat merkinnät materiaalien ja tarvikkeiden turvalliseen käyttöön. Monikerrosmateriaaleissa on otettava huomioon jokaisen yksittäisen materiaalin rajoitukset ja ne on merkittävä riittävin dokumentein toimitettavien tuotteiden yhteyteen. [22.]

Turvallisten materiaalien valvonnassa painotetaan jäljitettävyyttä. Dokumenteissa on kiinnitettävä huomiota yhteneviin selkeisiin merkintöihin, joista käy ilmi vastuussa olevat toimijat. Jäljitettävyyden avulla voidaan tunnistaa yritykset, jotka toimittavat tai vastaanottavat elintarvikekontaktiin soveltuvia väli- tai loppumateriaaleja ja -tarvikkeita. [22.]

## 5.2 GMP-asetus (EU) No 2023/2006

Kontaktimateriaaleja ja -toimijoita koskee GMP-asetus (EU) No 2023/2006, joka velvoittaa toimijoita laatimaan ja noudattamaan asianmukaisia toimintatapoja ja kirjallista dokumentointijärjestelmää. GMP-asetus on luotu vastaamaan elintarviketeollisuudessa vaadittavaa omavalvontavaatimusta. ISO 22000 ja SFS-EN 15593 voivat toimia pohjana järjestelmän luomisessa. Laadunhallintajärjestelmää ei velvoiteta sertifioimaan. [23.]

Laadunhallintajärjestelmässä on kuvattava seuraavat kokonaisuudet [23]:

- valmistettavien kontaktimateriaalien koostumus ja sen hallinta
- valmistettavasta kontaktimateriaalista suoritettavat tutkimukset



- valmistettavien kontaktimateriaalien vaatimustenmukaisuusilmoitukset
- kuluttajatuotteissa kontaktimateriaaleihin liittyvät merkinnät
- jäljitettävyys
- prosessi-/käsittelymenetelmät.

Kontaktimateriaalitoimijan laadunhallintajärjestelmää arvioidaan tarkastuskäynneillä. Laadunhallintajärjestelmän arviointi suoritetaan asteikolla A – D: asteikossa A kuvastaa hyvää toimivaa järjestelmää ja D kuvastaa huonoa sekä puutteellista laadunhallintajärjestelmää, jossa on paljon korjattavia kohtia. [23.]

### 5.3 Elintarvikkeiden kanssa kosketukseen joutuvat muoviset materiaalit ja tarvikkeet

Muoviasetusta sovelletaan laajalti kaikkiin muovisiin kontaktimateriaaleihin, jotka ovat suorassa tai epäsuorassa yhteydessä elintarvikkeen kanssa tai voidaan kohtuullisesti olettaa päätyvän kosketuksiin elintarvikkeen kanssa. Euroopan komission asetuksessa 10/2011 määritellään sovelluksien muovia sisältävät valmistusmateriaalit, monikerrokset materiaalit, liimat, lakat ja pinnoitteet sekä niitä koskevat vaatimukset. Ionivaihdettu hartsi, kumi ja silikonit eivät ole muoviasetuksen sovellusaloja. Monikerrospäällystysten sovelluksena muoviasetus määrittelee vain muovikerrosta ja sen raja-arvoja. [3.]

Muoviasetuksessa on listattu hyväksytyjen aineiden lista positiivisista raaka-aineista, joista elintarvikemuovia voi valmistaa. Kokonaissiirtymän raja-arvon lisäksi osalle aineista on annettu eritelty raja-arvot; kuinka paljon niitä saa lopullisesta materiaalista siirtyä elintarvikkeeseen. Muovisessa kontaktimateriaalissa voi esiintyä aineita, joita ei ole listattu positiivisiin raaka-aineisiin, mutta asetuksessa annetaan periaatteet niiden käytölle. [3.]

Hyväksytyjen aineiden lista sisältää monomeereja, lisäaineita (ei väriaineet), polymeraation apuaineet (ei liuottimet) ja mikrobiologisessa fermentaatiossa saadut makromolekyylit. Käytettyjen materiaalien on oltava puhtaudeltaan ja laadultaan tarkoitettuun tai

ennakoituun käyttökohteeseen soveltuvia. Valmistetun tuotteen aineiden on oltava valmistajan tiedossa ja ne on asetettava saataville viranomaisten pyynnöstä. [3.]

Muovikerrosten valmistuksessa käytettäviin aineisiin muovimateriaaleissa sovelletaan seuraavia rajoituksia [3]:

- spesifisen migraation raja-arvot
- kokonaismigraation raja-arvot
- materiaalirajoitukset.

#### 5.4 Vaatimustenmukaisuusvakuutus

Muutamaa poikkeusta huomioimatta tuotteiden valmistajilta vaaditaan virallisia asiakirjoja, jolla valmistaja todentaa tuotteen turvallisuuden ja vaatimustenmukaisuuden. Vaatimustenmukaisuusvakuutusasiakirjalla (DoC) osoitetaan tuotteen noudattavan asetuksia ja direktiivejä, joiden mukaisesti tuote on valmistettu. Vaatimustenmukaisuusvakuutus on osa arviointimenettelyä, jolla EU:n tuotelainsäädännössä valvotaan tuotteiden turvallisuutta. [24.]

Asiakirjan laatijan on otettava huomioon vaatimustenmukaisuusvakuutus seuraavissa tilanteissa [24]:

- Valmistettu tuote on jakelussa ja myynnissä EU-alueella.
- Vakuutettavalla tuotteella on oltava ajan tasalla olevat tekniset asiakirjat ja tuotteen on täytettävä sitä velvoittavat vaatimukset.
- EU-vaatimustenmukaisuusvakuutus on säilytettävä saatavilla 10 vuotta eteenpäin markkinoille tulon jälkeen.

- Osa tuotteista tarvitsee jakelun yhteydessä vaatimustenmukaisuusvakuutuksen.

Viranomaisilla on mahdollisuus vaatia ajan tasalla olevaa vaatimustenmukaisuusvakuutustodistusta, joka on toimitettava heille pyynnöstä. Viranomaisten hyväksymässä asiakirjassa käy esille selkeästi seuraavat kohdat [24]:

1. tuotteen tunnistenumero; erä-, tyyppi- tai sarjanumero
2. valmistajan nimi ja yhteystiedot
3. EU-alueella valtuutetun edustajan yhteystiedot
4. vaatimustenmukaisuusvakuutuslauseke
5. kuvaus tuotteesta
6. viittaukset standardeihin
7. EU-vaatimustenmukaisuusvakuutuksen antamispäivämäärä
8. edustajan allekirjoitus ja tunnistetiedot.

EU-vaatimustenmukaisuusvakuutus tulee olla saatavilla niillä kielillä, jotka ovat käytössä myyntikohteena olevissa valtioissa. Suomessa tuotteilla on oltava EU-vaatimustenmukaisuusvakuutus saatavilla suomeksi, ruotsiksi tai markkinavalvontaviranomaisten hyväksymällä kielellä, esimerkiksi englanniksi. [24.]

## 5.5 Kontaktimateriaalien valmistuksen laadunhallintajärjestelmät

Kansainvälisessä SFS-EN ISO 9000:ssa eritellään keskeiset periaatteet ja käsitteet laadunhallinnan sovellusaloille. Laadunhallintajärjestelmän lähtökohtana on yhdenmukaistaa organisaatiota hyödyttävästi periaatteet, resurssit ja prosessit. Laatujärjestelmä toimii työkaluna organisaatiolle asiakkaiden odotuksien täyttämiseen laadukkailla tuotteilla

ja tuotetuilla palveluilla. Laadunhallintajärjestelmä toimii välineenä tuotantoprosessien jäljitettävyyteen ja laadunhallintaan. [25.]

Laadunhallintajärjestelmä koostuu seitsemästä osa-alueesta [25]:

1. asiakaskeskeisyys
2. johtajuus
3. ihmisten täysipainoinen osallistuminen
4. prosessimainen toimintamalli
5. parantaminen
6. perusteltu päätöksenteko; pohjattu näyttöön
7. suhteiden hallinta.

ISO 9001:2015 on käytössä olevista standardeista suosituin menetelmä Suomessa [26]. Standardi tarjoaa yhtenäistetyn kriteeristön laadun hallintaan. Tuotetut toiminnot pyritään saamaan prosessimaiseen tuotantokaavaan, jolla parannetaan laatua. ISO 9001:2015 standardissa on kirjattu vaatimuskriteeristö, jonka avulla tuotetut tuotteet täyttävät lakisääteiset ja asiakkaiden asettamat vaatimukset, esimerkiksi odotukset ja tarpeet. Kuitenkaan standardissa ei ole vaatimusta ulkoisesta auditoinnista, minkä vuoksi sen osa-alueita ja työkaluja voidaan hyödyntää ilman sertifiointia. [27.]

Laadunhallintajärjestelmän pohjana standardissa ISO 9001:2015 on kansainvälinen yhtenäisyys laadullisessa johtamisessa ja asiakaskeskeisyydessä. Laadunhallintajärjestelmässä on siirrytty asiakaskeskeisyyteen aikaisemmasta tuotantokeskeisyydestä. Toimintaympäristön tunteminen ja tuotteen/palvelun tuottaminen on kuitenkin otettu huomioon. Laadunhallintajärjestelmä on väline riskien hallintaan ja ennakoidmiseen vahvan johtamisen avulla. [27.]

## 5.6 Kansainvälinen yhtenäistetty pakkausmateriaalistandardi

Kansainvälinen standardi (BRC/IOP) pakkausmateriaaleista ja niiden laadun tasosta kiinnittää erityisesti huomiota tehdashygienian vaatimuksiin. Standardin monipuolisuus varmistaa järjestelmän maailmanlaajuisen käytön, koska pakkausten suuret vähittäismyyjät saavat yhtenäistettyä toimintamallejaan kaikissa jakelumaissa. Standardin mukainen sertifiointi varmistaa teknisen ja toiminnallisen suorituskyvyn, joka perustuu lakisääteisiin velvoitteisiin. Standardin kehittämisessä on kuultu laajasti erilaisia sidosryhmiä pakkaus- ja materiaalteollisuudesta. [28.]

Tuotteen turvallisuuden varmistaminen lähtee ensimmäisen vaiheen toimista, missä otetaan huomioon suoja-toimien avulla, ettei elintarvikkeeseen siirry pakkauksista kemiallisia komponentteja. Tuotannon raaka-aineita ja jäljitettävyyttä seurataan hallitsemalla tuotannon tulostusohjausta. Standardiin lisättiin painotettavuutta toiminnallisen laadun hallintaan asiakkaiden vaatimusten pohjalta. Toiminnallista laatua standardissa määritellään samalla tavalla kuin ISO-järjestelmän standardeissa migraatiotulosten pohjalta. Poikkeavuutena kuitenkin tässä järjestelmässä on vaatimustenmukaisuuden lausekkeiden vaatimus tuotteen vakavuuteen liittyvän luokittelujärjestelmän perusteella. [28.]

## 6 Menetelmän kehitys

Uuden menetelmän kehittämisessä tavoitteena oli saada tuotekehityksen käyttöön vertaileva kokonaismigraatiomenetelmä, jossa mittaukset suoritetaan soveltaen standardoituja testimenetelmiä. Vertailevalla menetelmällä haluttiin saada eroa raaka-aineiden välille. Kokeellisessa osassa käytettiin simulanteja mallintamaan oikeita elintarvikkeita teknisistä syistä. Testiolosuhteet valittiin standardin SFS-EN 1186-1 ohjeistuksen mukaisesti. Kriittiset pisteet käytiin läpi simulanttien kanssa työskentelyssä työturvallisuuden kannalta.

## 6.1 Koesuunnitelma

Kokonaismigraatiota ei ole mitattu aikaisemmin sisäisesti Teknoksen tutkimuslaboratoriossa. Sen vuoksi menetelmän kehitys jouduttiin aloittamaan ulkopuolisen tutkimustiedon ja olemassa olevien standardien mukaisesti.

Menetelmän kehittämisen tueksi tehdyn koesuunnitelman osa-alueet:

1. mittaukseen sopivien laitteiden ja välineinen kartoitus
2. tutkittavien raaka-aineiden, seoksien ja pinnoitteiden valinta ja valmistus
3. pohjamateriaalien vertailu ja valinta
4. valitun pohjamateriaalin ja tutkittavien raaka-aineiden, seoksien ja pinnoitteiden yhdistäminen
5. vertailevan menetelmän kehittäminen ja näytteiden mittaus
6. tulosten tarkastelu.

## 6.2 Alustava selvitys välineistä

Riittävään määrään rinnakkaisia mittauksia, tarvitaan 12 kappaletta migraatiokennoja. Standardeissa on esitetty erilaisia vaihtoehtoja mittauksen suorittamiseen. Ensin selvitetiin kennomenetelmään käytettävien laitteiden hankintaan liittyvät kustannukset. LABC-Labortechnik suosittelee A-tyypin kennoa ja tarjouksien pohjalta tehtiin kustannuslaskelmat, jotka on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Testikennojen tilauskustannukset tarjouspyynnön perusteella

Malli	Migra-Zell-Typ-A	DN120 Central ring system	MC150 Migration-Cell-System
Kappalehinta (€)	1165	828,49	442,35
Kokonaiskustannus (€)	13980	9942	5308

Edullisimpaankin migraatiokennoon liittyvät hankintakustannukset nousivat kokonaisuudessaan liian korkeiksi, minkä vuoksi standardisoituja mittavälineitä ei tähän tutkimukseen hankittu. Kennomenetelmään liittyvien haasteiden vuoksi lähdettiin selvittämään upotusmenetelmään liittyviä välineitä.

Tutkimuksen käytössä on laajasti erilaisia astioita, minkä pohjalta syntyi idea jo löytyviä välineitä upotusmenetelmän mitta-astioina. Jotta kokonaismigraatiomittaus voitiin suorittaa, oli välineistä saatava tiiviitä. Tiivistämistä kokeiltiin erilaisilla vaihtoehdoilla. Muovikelmulla tiivistäminen osoittautui hankalaksi, koska astiassa oleva neste pääsi liikkumaan tiivistämisen aikana. Mehiläisvahavaihtoehto kartoitettiin, mutta käyttökokemuksen perusteella todettiin mehiläisvahasta aiheutuvan ylimääräistä kuormitusta mittauksen aikana välineiden puhtauteen. Tiivisteiksi sopiva materiaali löydettiin ja sen avulla astioista saatiin tiiviitä, joten simulanteista aiheutuvat höyryt tiivistyivät takaisin neste-mäiseen simulanttiin. Tiiviys testattiin lämmittämällä vettä maljoissa 70 °C:ssa kahden tunnin ajan ja sen jälkeen näytteistä laskettiin haihtunut osuus. Simulantin haihtunut osuus oli alle 3 -prosenttia, joka on standardeissa kirjattu haihtumisen rajaksi.

### 6.3 Näytteiden valmistus kokonaismigraation mittaamiseen

Näytteet valmistettiin migraatiomittauksiin seuraavista tyypillisesti käytössä olevista materiaaleista.

### 6.3.1 Kontaktimateriaalit

Näytteet koodattiin edustamaan erilaisia materiaaleja ja raaka-aineita:

1. näyte A
2. raaka-aine 1
3. raaka-aine 2
4. raaka-aine 3.

### 6.3.2 Näytteiden valmistus

Näytteet haluttiin valaa suoraan petrimaljoille, jotta ei tarvitsisi määrittää inerttiä pohjamateriaalia, joka kestäisi testiajan mukaisen hautomisen simulanteissa. Näytemateriaalien viskositeettien vuoksi ohuen kerroksen lisääminen oli hyvin haastavaa. Näytteistä ei saatu edustavia pintoja ilman laimennoksia. Sen vuoksi petrimaljan pohjalle pipetoitiin tasainen kerros vettä. Vesipatjan keskelle pipetoitiin kontaktimateriaalia  $x$  g ja sen jälkeen petrimaljan seosta homogenisoitiin pyörivällä liikkeellä noin 30 sekunnin ajan. Petrimalja kuivattiin lämpökaapissa  $145\text{ °C}$ :ssa viiden minuutin ajan.

Kaikki kuivatut näytteet havaittiin hyvin epätasaisiksi kuivamisen jälkeen. Näytteiden asentoa korjattiin kuivauksen aikana, mutta sillä ei havaittu olevan positiivista vaikutusta lopputulokseen. Sen vuoksi siirryttiin määrittämään pohjamateriaaleja, jotka voitaisiin pinnoittaa näytteillä.

### 6.3.3 Pinnoitukseen sopivat pohjamateriaalit

Aikaisemmassa vaiheessa havaitun epätasaisuuden vuoksi näytteet levitettiin tiedossa oleville inerteille pohjamateriaaleille.



Pohjamateriaaleiksi valittiin muovipohjainen pehmitin vapaa testipaneeli ja kuitupohjainen materiaali:

- pohjamateriaali 1: testipaneeli
- pohjamateriaali 2: kuitumateriaali.

Pohjamateriaalit testattiin 10 -painoprosenttisella etikkahapolla. Vahvempaa simulanttia B käytettiin rasituksen vahvistamiseksi. Petrimaljoihin lisättiin simulanttia y g, johon upotettiin pohjamateriaaleista leikatut kiekot. Petrimaljat suljettiin tiiviisti ja pohjamateriaaleja haudottiin huoneenlämmössä 19 päivän ajan. Pidennetyllä hautomisajalla haluttiin varmistua korkeamman rasituksen kesto pohjamateriaalien osalta.

Hautomisen jälkeen näytteet poistettiin petrimaljoista, minkä jälkeen jäljelle jäänyt simulantti haihdutettiin huoneenlämmössä. Haihdutuksen jälkeen petrimaljat kuivattiin lämpökaapissa 105 °C:ssa yön yli ja haihdutusjäännös punnittiin maljojen jäähtyttyä. Pohjamateriaali 2 antoi pienemmän haihdutusjäännöksen massan kolmen näytteen keskiarvoja vertaamalla.

#### 6.3.4 Upotusmenetelmällä valmistetut näytteet

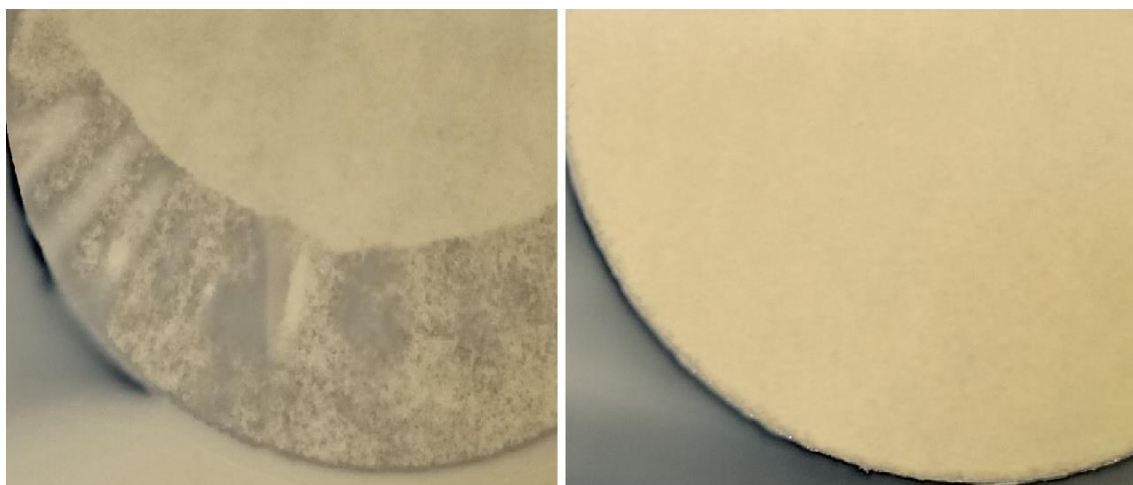
Pohjamateriaaleja upotettiin kontaktimateriaaleihin, minkä jälkeen niiden pinnasta kuivattiin ylimääräinen materiaali pois. Ylimääräisen materiaalin poistaminen pohjamateriaalin pinnalta osoittautui erittäin haastavaksi, koska kontaktimateriaalinäytteiden viskositeetit aiheuttivat kuivausvälineiden kiinnitarttumisen varsinaisiin pohjamateriaaleihin. Koska upotusmenetelmällä ei saatu valmistettua edustavia näytteitä, siirryttiin valmistamaan näytteitä päällystämällä pohjamateriaali.

#### 6.3.5 Päällystämällä valmistetut näytteet

Näytteet levitettiin pohjamateriaalin 2 pintaan. Pohjamateriaalin pintaan applikoitiin märkää märälle -tekniikalla pinnoitekerros ja sen jälkeen pinnoitettu kiekko irrotettiin

imupöydästä ja kuivattiin lämpökaapissa 145 °C:ssa 30 sekunnin ajan. Lämpökaapin pinnat oli suojattu elintarvikekäyttöön sopivilla materiaaleilla kontaminaatioiden välttämiseksi.

Heti märkäapplikoinnin jälkeen pystyttiin karkeasti arvioimaan pinnoituksen onnistuneisuus. Näytteen levitys oli onnistunut, jos pohjamateriaalin toinen puoli oli säilynyt kontaminoitumattomana. Kuvassa 6. vasemmalla puolella olevassa kiekossa näytettä on joutunut runsaasti pohjamateriaalin alle, mikä aiheuttaa vääristymän mittaustuloksiin. Tavoitteena oli pinnoittaa vain pohjamateriaalin toinen puoli. Raaka-aineen 3 ja näytteen A viskositeetit olivat alhaisempia, minkä vuoksi näyte tunkeutui herkästi pohjamateriaalin huokoiseen rakenteeseen. Alhaisemman viskositeetin näytteissä pidettiin pinnoituksen ja kuivatuksen välinen aika mahdollisimman lyhyenä, jotta näyte ehtisi tunkeutua mahdollisimman vähän pohjamateriaalin rakenteeseen.



Kuva 6. Epäonnistunut (vasen) ja onnistunut (oikea) näytteen applikointi

Applikoimalla saatiin valmistettua edustavia näytteitä, minkä vuoksi tämä menetelmä valittiin näytteiden valmistukseen. Näytteet arvioitiin visuaalisesti ja jokaisesta kontaktimateriaalinäytteestä valmistetuista kiekkoista valittiin satunnaisesti yksittäinen kiekko, joka testattiin levittämällä pintaan oliiviöljyä. Oliiviöljyn levitys osoitti, ettei pinnoissa ollut havaittavissa pintavirheitä.

#### 6.4 Vertaileva migraatiomenetelmä

Näytteestä A valmistetuista näytteistä leikattiin kiekot, joiden halkaisija oli vakioitu. Leikkauksen avulla näytteistä saatiin edustavat pinnat kokonaismigraation mittauksiin. Pintojen tuli olla mahdollisimman tasaiset eikä niissä saanut olla märkämaaleissa havaittavia pintavirheitä, kuten aukeamista tai neulanpistoja. Jokainen näyte vakioitiin seuraavissa olosuhteissa: lämpötila 23 °C ja suhteellinen ilmankosteus  $50 \pm 5$  -prosenttia. Vakioinnin jälkeen näytteet punnittiin.

Kaikki testauksessa käytetyt lasiastiat käsiteltiin 37 -prosenttisella typpihapolla ja huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä ennen niiden käyttämistä. Pesun jälkeen maljat kuivattiin lämpökaapissa 105 °C:ssa toistuvasti, kunnes kahden perättäisen punnituksen välissä painonmuutos oli pienempi kuin 0,01 mg. Leikatut näytteet punnittiin pinnoitemäärän laskemista varten. Kuivattuihin petrimaljoihin kaadettiin 2 g simulanttia, minkä jälkeen näytteet asetettiin pinnoitettu puoli alaspäin simulanttiin vapaasti upoksiin. Mittavälineet siirrettiin lämpökaappiin testin ajaksi. Jokaista simulanttia ja näytettä kohden tehtiin kaksi rinnakkaista mittausta. Näytteiden hautomislämpötila valittiin simulantin tyyppin mukaisesti (taulukko 5) ja näytteitä altistettiin simulanteille kahden tunnin ajan ( $120 \text{ min} \pm 1 \text{ min}$ ). Testausolosuhteet valittiin käyttökohteen (kertakäyttöastiat ja pikaruokapakkaukset) perusteella. Simulantin C2 (95-prosenttinen etanoli) saatavuus oli rajattu, minkä takia sen käyttö kohdistettiin vain näytteelle A.

Taulukko 5. Simulanttien hautomislämpötilat

Simulantti	Lämpötila (°C)
A (vesi)	70
B (3-prosentti- nen etikka)	70
C1 (10-prosentti- nen etanoli)	70
C2 (95-prosentti- nen etanoli)	60

Simulantilla C2 alhaisempi testilämpötila perustuu kyseisen 95-prosenttisen etanolin riskiin syttyä palamaan ja sen herkkään höyrystymiseen. Korkeammassa lämpötilassa simulantilla C2 työskentelyssä on työturvallisuusriski. Työn edetessä iso-oktanolin kanssa suunniteltu työskentely jätettiin tekemättä materiaalista johtuvien rajoitusten vuoksi.

Hautomisen jälkeen näytteet nostettiin petrimaljoista ja huuhdeltiin. Näytteet haihdutettiin vetokaapissa suojattuna ohuella suodatinkankaalla, jonka tarkoituksena oli estää kontaminaatioita näytteisiin. Näkyvän simulantin haihduttua näytteet kuivattiin lämpökaapissa.

Kuivauksen jälkeen astiat jäähdytettiin eksikaattorissa yön yli. Ensimmäiset astiat punnittiin ja niitä kuivatettiin uudelleen 120 minuuttia, mutta merkittävää painonmuutosta ei tapahtunut. Sen vuoksi loput maljat kuivattiin vain kerran. Hautomisastioiden painon muutosten pohjalta laskettiin jokaisesta näytteestä aiheutunut kokonaismigraatio.

Näytteen A mittauksien jälkeen suoritettiin samanlaiset mittaussarjat raaka-aineista 1, 2 ja 3 käyttäen simulantteja A (vesi), B (3-prosenttinen etikka) ja C1 (10-prosenttinen etanoli). Sen jälkeen valmistettiin raaka-aineista 1 ja 3 olevat seokset, joissa raaka-aineiden suhteet ovat 50/50 ja 15/85. Seoksista suoritettiin mittaukset simulantilla A samalla tavalla kuin aikaisemmista näytteistä.

## 7 Tulokset

Näyte A ylitti kaikilla simulanteilla sallitun raja-arvon eikä sen vuoksi ole vertailevan menetelmän perusteella soveltuva elintarvikekontaktiin sellaisenaan (Taulukko 6). Tuloksista on havaittavissa, että simulantilla A (vesi) saatiin alhaisin ja simulantilla C1 (10-prosenttinen etanoli) korkein kokonaismigraatio. Vertailevalla menetelmällä tehdyistä tuloksista laskettiin tilastolliset hajonnat. Tilastollinen luotettavuus olisi merkittävästi parempi, jos rinnakkaisia mittauksia olisi tehty useampi. Mittaustuloksien keskihajonnat eroavat toisistaan.

Taulukko 6. Näytteen A tulokset vertailevalla menetelmällä

Simulantti	Näyte A			
	A (vesi)	B (3-prosenttinen etikka)	C1 (10-prosenttinen etanoli)	C2 (95-prosenttinen etanoli)
Keskiarvo (N)	14.8	18.6	19.8	15.3
Keskihajonta (N)	0.8952	2.8847	0.8952	1.9894

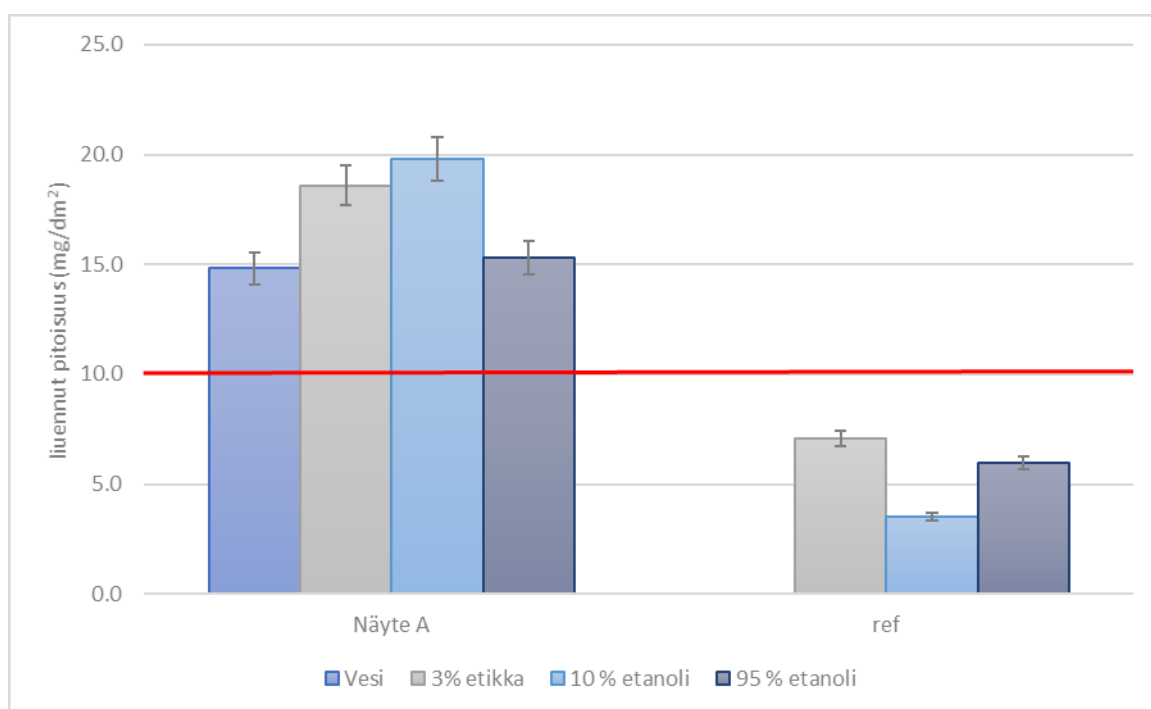
Näytettä A vastaava seos valittiin referenssiksi. Referenssiin on lisätty yksi ominaisuuksia parantava apuaine. Referenssin kokonaismigraatiomittaus on teetetty ulkopuolisella laboratoriolle ja mittaustulokset on esitetty taulukossa 7. Näytteet mitattiin standardisoiduilla menetelmillä SFS-EN 1186-1 ja SFS-EN 1186-5. Testausaika ja -lämpötila ovat yhtenevät vertailevan menetelmän kanssa. Ulkopuolisella laboratoriolle ei teetetty mittausta simulantilla A (vesi).

Taulukko 7. Ulkopuolisen laboratorion migraatiomittauksien tulokset

Simulantti	Referenssi		
	B (3-prosenttinen etikka)	C1 (10-prosenttinen etanoli)	C2 (95-prosenttinen etanoli)
Keskiarvo (N)	7.1	3.5	6.0
Keskihajonta (N)	0.4989	1.1728	0.6500

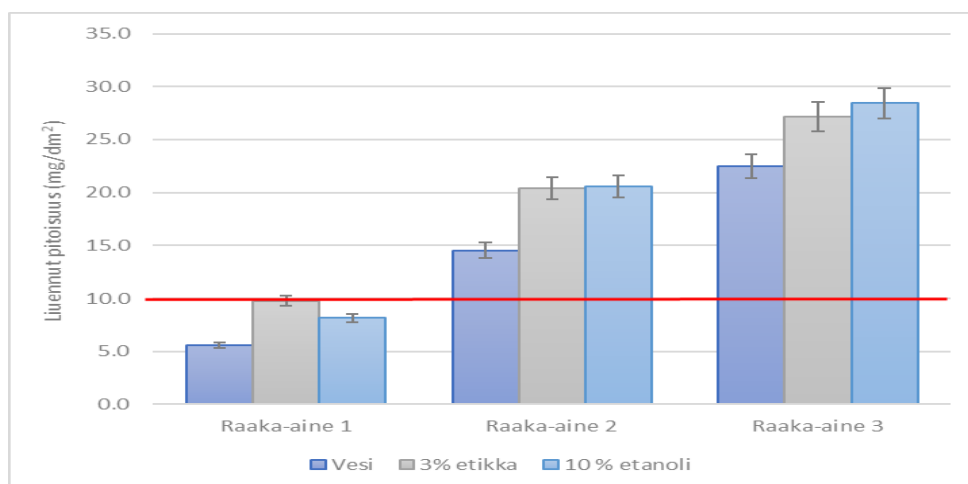
Taulukossa 7 esitettyjen tuloksien perusteella referenssinä käytetty näyte alittaa kaikilla testatuilla simulanteilla raja-arvon  $10 \text{ mg/dm}^2$ . Tuloksien pohjalta referenssinä käytetty seos on turvallinen elintarvikekontaktiin. Referenssinäyte antoi alhaisimman kokonaismigraatiotuloksen simulantilla C1 (10-prosenttinen etanoli), kun puolestaan näyte A antoi korkeimman tuloksen samalla simulantilla.

Vertailevalla menetelmällä mitattuja näytteen A tuloksia verrattiin kuvassa 7 ulkopuolisen laboratorion tuloksiin. Vertailevalla menetelmällä on saatu noin kaksi kertaa suurempia tuloksia simulanteilla B (3-prosenttinen etikka) ja C2 (95-prosenttinen etanoli) kuin ulkopuolisen laboratorion mittaustulokset. Vertailevalla menetelmällä mitatun näytteen A pohjamateriaali eroaa referenssinäytteen pohjamateriaalista, koska kaikki vertailevan menetelmän näytteet pinnoitettiin huokoiselle pohjamateriaalille. Sen vuoksi vertailevassa menetelmässä simulantit pääsevät kosketuksiin näytteeseen myös pinnoittamattoman puolen kautta. Tämän seurauksena tulokset ovat suurempia, koska simulantti aiheuttaa migraatiota todellista suuremmalta pinta-alalta.



Kuva 7. Näytteen A ja referenssinä käytetyn seoksen tulokset

Koska referenssinäyte todettiin elintarvikekontaktiin sopivaksi, yksittäisiä raaka-aineita tutkittiin vertailevalla menetelmällä. Vertailevalla menetelmällä saatiin selkeät erot esiin raaka-aineiden 1 - 3 välille kokonaismigraation suhteen. Yksittäisten raaka-aineiden kokonaismigraatiotulokset on esitetty kuvassa 8. Raaka-aine 1 antoi alhaisimmat tulokset (taulukko 8), ja samalla se alittaa raja-arvon 10 mg/dm<sup>2</sup> näytettä lukuun ottamatta testatuilla simulantteilla.



Kuva 8. Raaka-aineista tehtyjen kokonaismigraatioiden tulokset simulantteilla A (vesi), B (3-prosenttinen etikka) ja C1 (10-prosenttinen etanoli)

Taulukko 8. Raaka-aineen 1 tulokset vertailevalla migraatiomenetelmällä

Simulantti	Raaka-aine 1		
	A (vesi)	B (3-prosenttinen etikka)	C1 (10-prosenttinen etanoli)
Keskiarvo (N)	5.6	9.7	8.2
Keskihajonta (N)	0.9947	0.7958	0.3979

Taulukossa 9 on esitetty vertailevalla menetelmällä mitatut kokonaismigraatiot raaka-aineille 2 ja 3. Raaka-aineet 2 ja 3 ylittivät sallitun raja-arvon. Lisäksi voidaan havaita, että raaka-aine 3 antaa huomattavasti korkeampia tuloksia verrattuna raaka-aineeseen 1 (kuva 8).

Taulukko 9. Raaka-aineiden 2 ja 3 tulokset vertailevalla menetelmällä

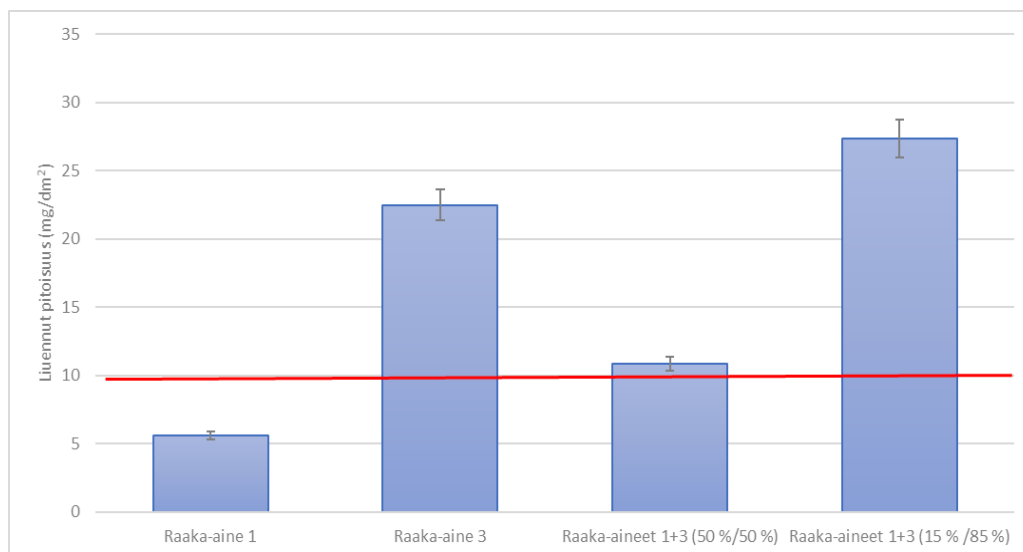
Simulantti	Raaka-aine 2			Raaka-aine 3		
	A (vesi)	B (3-prosenttinen etikka)	C1 (10-prosenttinen etanoli)	A (vesi)	B (3-prosenttinen etikka)	C1 (10-prosenttinen etanoli)
Keskiarvo (N)	14.5	20.4	20.6	22.5	27.2	28.4
Keskihajonta (N)	0.9947	0.6963	1.2931	1.7905	0.6963	0.5968

Yksittäisien raaka-aineiden tulokset (taulukot 8 ja 9) tukivat kuvassa 8 esitettyjä tuloksia. Referenssiseoksessa on korvattu osa raaka-aine 3:n kokonaismäärästä raaka-aineella 1, jotta saadaan aikaan alhaisempi kokonaismigraatio. Näytteestä A puuttuu kokonaan raaka-aine 1. Lisätiedon saamiseksi suoritettiin mittausarjat raaka-aineseoksista 1 ja 3. Tuloksista havaitaan, että raaka-aine 1:llä voidaan tasoittaa seoksessa raaka-aine 3:sta aiheutuvaa kokonaismigraatiota. Kun raaka-aineita on seoksessa yhtä suuret osuudet, saadaan tuloksiksi lähellä raja-arvoa olevat kokonaismigraation pitoisuudet. Kuitenkin, jos seoksessa on merkittävästi pienempi määrä raaka-aine 1:stä verrattuna raaka-aine 3:een, kokonaismigraatio jää kauas raja-arvosta eikä seos silloin ole sellaisenaan soveltuva elintarvikekontaktiin. Kummatkaan seokset eivät olleet sellaisenaan soveltuvia turvalliseen elintarvikekontaktiin valmistettujen näytteiden pitoisuuksina (taulukko 10 ja kuva 9).

Taulukko 10. Raaka-aineseoksien kokonaismigraatioiden tulokset

Simulantti	Raaka-aineet 1+3 (50/50)	Raaka-aineet 1+3 (15/85)
	A (vesi)	A (vesi)
Keskiarvo (N)	10.8	27.4
Keskihajonta (N)	0.2984	0.8952





Kuva 9. Yksittäisten raaka-aineiden seoksien kokonaismigraatiotulokset simulantilla A (vesi)

## 8 Virhelähteet

Näytteiden esikäsittely ja valmistusvaihe on erittäin kriittinen näytteiden kontaminaation estämiseksi. Näytteitä käsiteltiin nitrilihanskoilla, vakioitiin elintarviketeollisuuteen sopivissa pusseissa ja ylimääräisiä kontakteja näytteisiin pyrittiin välttämään. Näytteiden applikoinnin jälkeen kiekot siirrettiin uuniin, jossa on valmistettu myös elintarvikekontaktiin sopimattomien tuotteiden näytteitä. Mahdollista uunissa tapahtuvaa kontaminaatiota pyrittiin minimoimaan elintarvikekontaktiin sopivalla alumiinisuojaalla.

Standardeissa on vakioitu kosketuksessa oleva pinta-ala suhteessa simulanttiin. Pohjamateriaaleista ei löydetty inerttiä kuuman kestävä vaihtoehtoa, jossa toinen puoli ei olisi huokoinen ja joka kestäisi kaikkien simulanttien aiheuttaman rasituksen. Tuhkaton suodatinpaperi aiheuttaa merkittävän virhelähteen pinta-alan vuoksi, koska simulantit pääsevät kosketuksiin myös pinnoittamattomalta puolelta.

Referenssituloksien määrä suhteessa vertailevaan menetelmään on suppea. Sen vuoksi tuloksia vertaillaan tilastollisesti pienellä otoksella. Tilastolliseen vertailuun aiheuttaa haastetta ulkopuolisten näytteiden mittauksissa olevat laajat hajonnat. Tuloksia

verrataan ainoastaan raja-arvoon nähden ja siihen, tapahtuuko mittausten perusteella raja-arvon ylityksiä.

## 9 Yhteenveto ja päätelmät

Kontaktimateriaaleja koskeva lainsäädäntö on kokonaisuudessaan rikkonainen ja vanhentunut. Monimutkaisen lainsäädännön valvonta on raskasta ja puutteellista, mikä voi johtaa säädösten väärinymmärryksiin. Lainsäädännön yhtenäistämisen ja päivittämisen avulla saadaan elintarvikekontaktimateriaalien valmistajille ja niitä käyttäville toimijoille yhteiset toimintamallit, joilla saavutetaan parempaa jäljitettävyyttä prosesseissa ja materiaaleissa.

Elintarvikekontaktimateriaaleissa käytettävien raaka-aineiden ja materiaalien on täytettävä lainsäädäntö ja laatuvaatimukset, jotta ne ovat turvallisia kuluttajalle. Tuotteisiin ei saa aiheutuva kemiallisia tai fysikaalisia muutoksia. Tuoteturvallisuuden kannalta elintarvikekontaktimateriaalien aiheuttamaa kokonaissiirtymää mitataan migraatiotesteillä. Turvalliset kontaktimateriaalit eivät ylitä sallittua raja-arvoa  $10 \text{ mg/dm}^2$ . Oikeiden ja jäljitettävien parametrien valitseminen on migraatiotestauksen haaste, koska olosuhteet on valittava yksilöllisesti jokaisen loppukäyttökohteen mukaan.

Sisäiseen tutkimuskäyttöön kehitetyssä vertailevassa menetelmässä saatiin yhdisteltyä standardien toimintamalleja yhdistelevä tutkimusmenetelmä, jolla saatiin eroa kokonaismigraatioissa erilaisten näytteiden välille. Elintarvikekontaktimateriaalin kontaktipinnan pinta-alasta johtuvaa virhelähdettä tulisi jatkossa tutkia tarkemmin. Tuloksien suuruusluokkaan vaikuttaa merkittävästi, kuinka suuri pinta-ala on kosketuksissa simulantin kanssa. Sen vuoksi standardimenetelmissä pinta-alan ja simulantin suhde on vakioitu.

Vertailevan menetelmän verifiointi vaatii kokonaisuudessaan laajaa rinnakkaista testausta, kun virhelähteet on saatu minimoitua. Verifiointissa voidaan tarkastella laajemmin tuloksista saatuja tilastollisia merkittävyyksiä, mitä ei pystytty tekemään näiden mittauksien pohjalta. Saadut tulokset ovat kuitenkin lähellä ulkopuolisia referenssituloksia, jos huomioidaan pinta-alasta ja lisätystä raaka-aineesta aiheutuneet muuttujat. Raaka-

aineiden välille saatiin raja-arvon ylittäviä ja alittavia tuloksia, jotka tukevat näytteen A ja referenssinäytteen välillä olevaa eroa.

## Lähteet

- 1 Meidän historia. Verkkoaineisto. Teknos Group. <<https://www.teknos.com/fi-FI/tietoa-meista/historia/>>. Luettu 11.10.2019.
- 2 Paukkaukset. Verkkoaineisto. Teknos Group. <<https://www.teknos.com/fi-FI/teollisuus/ratkaisut/Paukkaukset/>>. Luettu 15.10.2019
- 3 Euroopan komission asetus elintarvikkeen kanssa kosketukseen joutuvista muovisista materiaaleista ja tarvikkeista. 2011. 10/2011.
- 4 Pieni pakkausopas. 2019. Verkkoaineisto. Suomen pakkausyhdistys ry. <[http://www.pakkaus.com/wp-content/uploads/2019/03/Pakkausopas\\_2019.pdf](http://www.pakkaus.com/wp-content/uploads/2019/03/Pakkausopas_2019.pdf)>. Luettu 11.10.2019
- 5 Crosby, Neil. 1981. Food packaging materials, aspects of analysis and migration of contaminants. London: Applied Science Publishers Ltd.
- 6 Kemppinen, Asmo. 2019. Pakkaus jakeluketjussa; PM 1 -kurssimateriaali. Metropolia Ammattikorkeakoulu.
- 7 Elintarvikekontaktimateriaalien testaus. Verkkoaineisto. Suomen tulli. <<https://tulli.fi/web/tullilaboratorio/elintarvikkeet/elintarvikekontaktimateriaalien-testaus>>. Luettu 11.10.2019.
- 8 Virtanen, Merja. Kontaktimateriaalien valmistuksen ja maahantuonnin omavalvonta ja valvonta. Verkkoaineisto. <[https://www.ruokavirasto.fi/globalassets/yritykset/elintarvikeala/valmistus/paukkaukset-ja-muut-elintarvikekontaktimateriaalit/opi-lisaa-kontaktimateriaaleista/kontaktimateriaalien\\_valmistus\\_maahan-tuonti\\_valvonta.pdf](https://www.ruokavirasto.fi/globalassets/yritykset/elintarvikeala/valmistus/paukkaukset-ja-muut-elintarvikekontaktimateriaalit/opi-lisaa-kontaktimateriaaleista/kontaktimateriaalien_valmistus_maahan-tuonti_valvonta.pdf)>. Luettu 13.10.2019.
- 9 Elintarvikehuoneiston riskiluokitus ja valvontatarpeen määrittäminen. 2017. Eviran ohje 10503/2. Helsinki: ruokavirasto. <[https://www.ruokavirasto.fi/globalassets/tietoa-meista/asiointi/oppaat-ja-lomakkeet/yritykset/elintarvikeala/elintarvikealan-oppaat/eviran\\_ohje\\_10503\\_2\\_fi\\_huoneiston-riskiluokitus.pdf](https://www.ruokavirasto.fi/globalassets/tietoa-meista/asiointi/oppaat-ja-lomakkeet/yritykset/elintarvikeala/elintarvikealan-oppaat/eviran_ohje_10503_2_fi_huoneiston-riskiluokitus.pdf)>. Luettu 20.11.2019
- 10 Migration. 2019. Verkkoaineisto. The Food Packaging Forum. <<https://www.food-packagingforum.org/food-packaging-health/migration>>. Luettu 23.11.2019.
- 11 SFS ISO 1186-1. Elintarvikkeiden kanssa kosketuksessa olevat materiaalit ja tarvikkeet. 2015. Muovit. Osa 1: Ohje olosuhteiden ja testimenetelmien valitsemiseksi kokonaismigraatiomäärityksiin. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.

- 12 Figge, Karl & Klahn, Janet. 1980. Use of mathematical setups for calculations of the packaging components migrating into packed goods. Unilever Forschungsgesellschaft mbH (UFG).
- 13 Indiramma, Ambuga; Baldev, Raj & Balasubrahmanyam, Natarajan. 1992. Migratory aspects of food packaging materials with food simulants n-heptane and n-hexane. Deutsche: Lebensmittel-Rundschau.
- 14 Cruz Freire, José; Franz Rosenzweig; Paseiro Losada, Perfecto; Sendón, Raquel & Silva, Ana. 2009. Migration and Diffusion of Diphenylbutadiene from Packages into Foods. Journal of Agricultural and Food Chemistry.
- 15 Flynn, Joseph. 2003. A collection of kinetic data for the diffusion of organic compounds in polyolefins. Polymer Science and Standards Division. National Bureau of Standards, s. 1 - 3.
- 16 Järvi-Kääriäinen Terhen & Ollila Margareetta. 2017. Toimivapakkaus. Helsinki: Pakkausteknologia-PTR ry.
- 17 SFS-EN 1186-3. Elintarvikkeiden kanssa kosketukseen joutuvat materiaalit ja tarvikkeet. 2016. Muovit. Osa 3: Testimenetelmät kokonaismigraation määrittämiseksi vesipitoisiin elintarvikesimulantteihin upotustestillä. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.
- 18 SFS-EN 1186-5. Elintarvikkeiden kanssa kosketukseen joutuvat materiaalit ja tarvikkeet. 2016. Muovit. Osa 5: Testimenetelmät kokonaismigraation määrittämiseksi vesipitoisiin elintarvikesimulantteihin käyttäen kennoa. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.
- 19 Migration testing. Verkkodokumentti. Norner. <[https://www.norner.no/var/ezwebin\\_site/storage/images/media/bilder/opplastede-bilder/migrasjon-testing-service-norner5/314681-1-eng-GB/migrasjon-testing-service-norner\\_size-medium.jpg](https://www.norner.no/var/ezwebin_site/storage/images/media/bilder/opplastede-bilder/migrasjon-testing-service-norner5/314681-1-eng-GB/migrasjon-testing-service-norner_size-medium.jpg)>.
- 20 Elintarvikekontaktimateriaalit. 2015. Euroopan komissio. Luxemburg: Euroopan unionin julkaisutoimisto.
- 21 Kontaktimateriaaleja koskeva lainsäädäntö. 2019. Verkkoaineisto. Ruokavirasto. <<https://www.ruokavirasto.fi/yritykset/elintarvikeala/valmistus/pakkaukset-ja-muut-elintarvikekontaktimateriaalit/kontaktimateriaaleja-koskeva-lainsaadanto/>>. Luettu 10.1.2020.
- 22 Euroopan komission asetus elintarvikkeen kanssa kosketukseen joutuvista materiaaleista ja tarvikkeista. 2004. 1935/2004.

- 23 Euroopan komission asetus elintarvikkeen kanssa kosketukseen joutuvien materiaalien ja tarvikkeiden hyvistä tuotantotavoista. 2006. 2023/2006.
- 24 EU-vaatimustenmukaisuusvakuutus. Verkkoaineisto. Tukes. <<https://tukes.fi/tuotteet-ja-palvelut/vaatimustenmukaisuus/eu-vaatimustenmukaisuusvakuutus>>. Luettu 5.1.2020.
- 25 SFS EN ISO 9000. Laadunhallintajärjestelmät. Perusteet ja sanasto. 2015. Helsinki: Suomen standardoimisliitto.
- 26 Kinnunen, Sakari. 2020. Laatujohtaminen -luentomateriaali. Centria Ammattikorkeakoulu.
- 27 SFS EN ISO 9001. Laadunhallintajärjestelmät. 2015. Vaatimukset. Helsinki: Suomen standardoimisliitto.
- 28 BRC/IOP Global standard for packaging and packaging materials. 2020. Verkkoaineisto. The Institute of Materials, Minerals and Mining. <<https://www.iom3.org/brc-iop-global-standard-packaging-and-packaging-materials>>. Luettu 5.1.2020.